

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

17. 01. 2004



REC'D 02 MAR 2004	
WIPO	PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 02 300.3

**Anmeldetag:** 22. Januar 2003

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Höchst dispergierbare Silicas für Gummianwendungen

**IPC:** C 09 C, C 08 K, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 10. April 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**BEST AVAILABLE COPY**

**Höchst dispergierbare Silicas für Gummianwendungen**

Die vorliegende Erfindung betrifft hoch disperse Fällungskieselsäuren, die eine äußerst hohe Verstärkung von Kautschukvulkanisaten aufweisen, ein Verfahren zu deren Herstellung und  
5 deren Verwendung als Füllstoff für Gummimischungen.

Der Einsatz von Fällungskieselsäuren in Elastormischungen wie zum Beispiel Reifenlaufflächenmischungen ist lange bekannt (EP 0 501 227). Für die Verwendung von Kieselsäuren als verstärkender Füllstoff in Kautschukmischungen, wie sie u.a. zur Herstellung  
10 von luftgefüllten Reifen und technischen Gummiartikeln Verwendung finden, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen leicht und gut im Kautschuk einarbeitbar und dispergierbar sein und in Verbindung mit einem Kopplungsreagenz, vorzugsweise einer bifunktionellen Organosiliziumverbindung, eine chemische Verbindung mit dem Kautschuk eingehen, die zu  
15 der angestrebten hohen Verstärkung der Gummimischung führt. Die Verstärkungseigenschaft kann insbesondere an hohen statischen Spannungswerten und einem niedrigen Abriebwert festgemacht werden. Für die Verstärkungseigenschaft der Kieselsäuren ist insbesondere die Teilchengröße, Oberflächenmorphologie, Oberflächenaktivität sowie das Anbindungs-  
vermögen des Kopplungsreagenzes von entscheidender Bedeutung.

20 Es ist bekannt, dass die Eigenschaften einer Kieselsäure maßgeblich durch ihr Herstellungsverfahren bestimmt werden. Insbesondere sind die Bedingungen der Fällung für die Eigenschaften verantwortlich. Dem Fachmann sind Herstellungsverfahren für Kieselsäuren mit unterschiedlichsten Fällungsbedingungen bekannt. So wurden Fällungen bei konstantem pH-Wert in der EP 0 937 755 beschrieben. Kieselsäuren, die bei konstantem  
25 Kationenüberschuss gefällt wurden, wurden in der DE 101 24 298 offenbart. In der DE 101 12 441 A1, der EP 0 754 650, der EP 0 755 899 und der US 4 001 379 wurden Fällungen bei konstanter Alkalizahl (AZ-Zahl) beschrieben.

Kieselsäuren, die bei konstanter AZ-Zahl gefällt wurden, werden als Trägermaterialien,  
30 Mattierungsmittel für Lacke, als Batterieseparatoren, in Zahnpasten oder als Flockungshilfsmittel verwendet. Für Anwendungen in Elastomeren oder Gummimischungen geeignete Kieselsäuren, die bei konstanter AZ-Zahl gefällt wurden, sind bisher nicht bekannt.

In der Regel werden Kieselsäuren für Gummianwendungen nach einem Verfahren hergestellt, bei dem die Fällung bei Temperaturen zwischen 60 bis 95 °C und einem pH-Wert zwischen 7 und 10 erfolgt, siehe z. B. EP 0 901 986 A1.

- 5 Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, neue, leicht dispergierbare Fällungskieselsäuren zur Verfügung zu stellen, welche in Elastormischungen eingearbeitet werden können und deren Eigenschaften verbessern.

Überraschend hat sich nun gezeigt, dass durch die Fällung bei einer konstanten AZ-Zahl, neue Kieselsäuren erhalten werden können, die besonders gut in Elastomerenmischungen eingearbeitet werden können und deren Eigenschaften verbessern.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung, sind daher leicht dispergierbare Fällungskieselsäuren charakterisiert durch:

- 15
- |                              |   |
|------------------------------|---|
| CTAB-Oberfläche              | 100 – 160 m <sup>2</sup> /g mit dem Vorzugsbereichen von 100 - 150 m <sup>2</sup> /g,<br>100 – 135 m <sup>2</sup> /g und 100 – 120 m <sup>2</sup> /g                            |
| BET                          | 100 – 190 m <sup>2</sup> /g mit dem Vorzugsbereich von 100 - 180 m <sup>2</sup> /g,<br>100 – 160 m <sup>2</sup> /g, 100 – 140 m <sup>2</sup> /g und 100 – 130 m <sup>2</sup> /g |
| 20 DBP-Zahl                  | 180 – 300 g/100g, mit den Vorzugsbereichen 200 - 280 g/100g<br>und 250 – 280 g/100g   |
| Sears-Zahl                   | 15 – 28 mit dem Vorzugsbereich von 20 - 28 und besonders<br>25 - 28   |
| Feuchtigkeit                 | 4 – 8 %, bestimmt als Trocknungsverlust bei IR-Trocknung  |
| 25 Primärteilchendurchmesser | 10 - 80 nm  |

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, welches zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer

- 30 CTAB-Oberfläche 100 – 160 m<sup>2</sup>/g  
BET 100 – 190 m<sup>2</sup>/g

DBP-Zahl	180 – 300 g/100g,
Sears-Zahl	15 – 28
Feuchtigkeit	4 – 8 %, bestimmt als Trocknungsverlust bei IR-Trocknung
Primärteilchendurchmesser	10 – 80 nm

5

eingesetzt werden kann und das dadurch gekennzeichnet ist, dass zunächst

- a) eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisilikats und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einer Alkalizahl von 7 bis 30 vorgelegt und
- b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 bis 95 °C für 10 bis 120, bevorzugt 10 bis 60 Minuten, gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel derart zudosiert wird, dass während der Fällung die AZ-Zahl konstant zwischen 7 bis 30 bleibt,
- c) mit einem Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von ca. 2.5 bis 6 angesäuert und
- d) filtriert, gewaschen und getrocknet wird.

15

Die Vorlage kann 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 oder 90 % des Endvolumens der Fällung betragen. Die zur Vorlage gegebenen basischen Verbindungen sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisilikate. Bevorzugt werden Wasserglas und/oder Natronlauge verwendet.

20

Die konstante Alkalizahl in der Vorlage und während des Schrittes b) liegt im Bereich von 7 bis 30, bevorzugt bei 10 bis 30, besonders bevorzugt liegt sie bei 15 bis 25, ganz besonders bevorzugt wird die AZ-Zahl auf einem Wert zwischen 18 und 22 gehalten.

25 Optional kann die Zudosierung während Schritt b) unterbrochen werden, gemäß

- b') Stoppen der Zudosierung für 30 bis 90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und
- b'') anschließend bei gleicher Temperatur für 10 bis 120, bevorzugt 10 bis 60 Minuten, gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel derart zudosieren, dass die AZ-Zahl während der Fällung konstant bleibt.

30

Ferner kann optional eine zusätzliche Zugabe von organischen oder anorganischen Salzen während der Schritte a) und b) erfolgen. Dies kann in Lösung oder als Feststoff, jeweils kontinuierlich über die Zugabezeit des Wasserglases und des Säuerungsmittels oder als Batchzugabe durchgeführt werden. Es ist auch möglich, die Salze in einer oder beiden

5 Komponenten zu lösen und dann gleichzeitig mit diesen zuzugeben.

Als anorganische Salze werden bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze verwendet. Insbesondere können alle Kombinationen der folgenden Ionen eingesetzt werden:

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{TiO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ .

Als organische Salze sind die Salze der Ameisen-, Essig- und Propionsäure geeignet. Als Kation seien die genannten Alkali- oder Erdalkalitionen genannt. Die Konzentration dieser Salze in der Zugabelösung kann 0.01 bis 5 mol/l betragen. Bevorzugt wird als anorganisches

15 Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet.

Neben Wasserglas (Natriumsilikat-Lösung) können auch andere Silikate wie Kalium- oder Calciumsilikat verwendet werden. Als Säuerungsmittel können neben Schwefelsäure auch andere Säuerungsmittel wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{CO}_2$  eingesetzt werden.

20 In Schritt d) wird die gefüllte Kieselsäure zunächst filtriert und anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dabei wird die Kieselsäure so lange gewaschen, bis der Gehalt an Natriumsulfat  $< 4$  Gew.-% beträgt. Die Messung des Natriumsulfatgehalts kann nach dem dem Fachmann bekannten Verfahren, wie z. B. in der EP 0 754 650 A1 beschrieben, erfolgen.

25 Die Filtration und Lang- oder Kurzzeittrocknung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind dem Fachmann geläufig und können z. B. in oben genannten Dokumenten nachgelesen werden.

30 Bevorzugt wird die fällungsgemäße Kieselsäure in einem Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder

Düsenturm getrocknet. Diese Trocknungsvarianten schließen den Betrieb mit einem Atomizer, einer Ein- oder Zweistoffdüse oder einem integrierten Fließbett ein. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach dem Trocknungsschritt eine Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von über 15 µm, insbesondere über 80 µm, besonders  
5 bevorzugt über 200 µm auf.

Nach der Trocknung kann gegebenenfalls eine Vermahlung und/oder eine Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt werden. Hier liegt der mittlere Durchmesser bei  $\geq 1$  mm.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomermischungen, vulkanisierbare Kautschukmischungen und/oder sonstige Vulkanisate, die die erfindungsgemäße Kieselsäure enthalten, wie beispielsweise Formkörper wie Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmäntel, Schläuche, Treibriemen, Förderbänder, Walzenbeläge, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringe  
15 und Dämpfungselemente.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in allen Anwendungsgebieten verwendet werden, in denen üblicherweise Kieselsäuren eingesetzt werden, wie z. B. in Batterieseparatoren, als Anti-Blocking-Mittel, als Mattierungsmittel in Farben und Lacken, als  
20 Träger von Agrarprodukten und Nahrungsmitteln, in Beschichtungen, in Druckfarben, in Feuerlöschpulvern, in Kunststoffen, im Bereich Non impact printing, in Papiermasse, im Bereich Personal care und Spezialanwendungen.

Unter Verwendung im Bereich non impact printing, z. B. im Inkjet-Verfahren, ist die  
25 Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren in

- Druckfarben zur Verdickung oder zum Verhindern von Spritzen und Abliegen,
- Papier als Füllstoff, Streichpigment, Lichtpauspapier, Thermopapier, Thermosublimation zur Verhinderung des Durchschlagens von Druckfarben, Verbesserung der Bildgrundruhe und Kontrast, Verbesserung der Punktschärfe und der Farbbrilliance zu verstehen.

Unter Verwendung im Bereich personal care ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren als Füllstoff oder Verdickungsmittel z. B. im Bereich der Pharmazie oder Körperpflege zu verstehen.

- 5 Optional kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Organosiliziumverbindungen (Silanen) der Formeln I bis III modifiziert werden



oder



in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -SC(O)CH<sub>3</sub>, -SC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>,  
-OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (wenn q = 1), oder -S<sub>x</sub>- (wenn q = 2),

15 R und R<sup>1</sup>: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Acrylat-, Methacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R<sup>1</sup> eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können,

20 n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

25 Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Organosilanrest,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

30 x: eine Zahl von 2 bis 8,

r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass r + n + m + p = 4,

Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Auch kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit siliziumorganischen Verbindungen der Zusammensetzung  $R^2_{4-n}SiX_n$  (mit  $n = 1, 2, 3$ ),  $[SiR^2_xX_yO]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),  $[SiR^2_xX_yN]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),  $SiR^2_nX_mOSiR^2_oX_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  $SiR^2_nX_mNSiR^2_oX_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ) modifiziert werden. Bei diesen Verbindungen kann es sich um lineare, cyclische und verzweigte Silan-, Silazan- und Siloxanverbindungen handeln. Bei  $R^2$  kann es sich um Alkyl- und/oder Arylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen handeln, welche mit funktionellen Gruppen wie der Hydroxygruppe, der Aminogruppe, Polyethern, wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, und Halogenidgruppen, wie Fluorid, substituiert sein können.  $R^2$  kann auch Gruppen wie Alkoxy-, Alkenyl-, Alkynyl- und Aryl-Gruppen und schwefelhaltige Gruppen enthalten. Bei X kann es sich um reaktive Gruppen wie Silanol-, Amino-, Thiol-, Halogenid-, Alkoxy-, Alkenyl- und Hydridgruppen handeln.

Bevorzugt werden lineare Polysiloxane der Zusammensetzung  $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3$ ;  $x + y = 2$ ;  $o + p = 3$ ) verwendet, bei welchen  $R^2$  bevorzugt durch eine Methylgruppe repräsentiert wird.

Besonders bevorzugt werden Polysiloxane der Zusammensetzung  $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 1$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 1$ ;  $1 \leq z \leq 1000$ , mit  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ) verwendet, bei welchen  $R^2$  bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.



Die Modifizierung der optional granulierten, ungranulierten, vermahlenden und/oder unvermahlenden Fällungskieselsäure mit einem oder mehreren der genannten Organosilanen kann in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure erfolgen, wobei die  
5 Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung, durch Mischen des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung (zum Beispiel gemäß DE 34 37 473 und DE 196 09 619) oder gemäß des Verfahrens beschrieben in DE 196 09 619 oder DE-PS 40 04 781 durchgeführt werden kann.

Als Organosiliziumverbindungen eignen sich grundsätzlich alle bifunktionellen Silane, die einerseits eine Kopplung zu dem silanolgruppenhaltigen Füllstoff und andererseits eine Kopplung zum Polymer bewerkstelligen können. Übliche verwendete Mengen der Organosiliziumverbindungen sind 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  
15 Fällungskieselsäure.

Beispiele für diese Organosiliziumverbindungen sind:

Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan,  
20 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan. Weitere Organosiliziumverbindungen sind in WO 99/09036, EP 1 108 231, DE 101 37 809, DE 101 63 945, DE 102 23 658 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(3-triethoxysilyl-  
25 propyl)tetrasulfid und Bis(3-triethoxysilyl-propyl)disulfid eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann in Elastormischungen, Reifen oder vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, Mikroperlen oder Granulat sowohl mit  
30 Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Organosilane gemäß Formeln I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Elastomere zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein.

5 Als weitere Füllstoffe können folgende Materialien eingesetzt werden:

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, wie z. B. SAF-, ISAF-, HSAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße. Die Ruße können gegebenenfalls auch Heteroatome wie zum Beispiel Silizium enthalten.
- Hochdisperse pyrogene Kieselsäuren, hergestellt zum Beispiel durch Flammenhydrolyse von Siliziumhalogeniden. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Titanoxiden, vorliegen.
- Weitere kommerzielle Kieselsäuren.
- Synthetische Silicate, wie Aluminiumsilicat, Erdalkalisilicate wie Magnesiumsilicat oder  
15 Calciumsilicat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und Primärteildurchmessern von 10 bis 400 nm.
- Synthetische oder natürliche Aluminiumoxide und -hydroxide.
- Natürliche Silicate, wie Kaolin, und andere natürlich vorkommende Siliziumdioxidverbindungen.
- Glasfaser und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln.  
20
- Stärke und modifizierte Stärketypen.
- Naturfüllstoffe, wie zum Beispiel Clays und Kieselkreide.

Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach  
25 dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 bis 95 % zwischen den erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen (auch als Gemisch) ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können 10 bis 150 Gew.-Teile  
30 Kieselsäuren, ganz oder teilweise bestehend aus der erfindungsgemäßen Kieselsäure, gegebenenfalls zusammen mit 0 bis 100 Gew.-Teilen Ruß, sowie 1 bis 10 Gew.-Teile einer

Organosiliziumverbindung, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, zur Herstellung der Mischungen eingesetzt werden.

5 Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können mit Beschleunigern und/oder Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke, Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage:

15 Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

20 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurten, Dichtungen, Keilriemen, Schläuchen, Schuhsohlen, Kabelmänteln, Walzenbelägen, Dämpfungselementen etc.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomermischungen, insbesondere  
25 vulkanisierbare Kautschukmischungen, die die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Elastomer bzw. Kautschuk, enthalten. Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der diese Kieselsäure enthaltenden Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk bei bevorzugt 80 bis 200 °C. Die Darreichungs- bzw.  
30 Einsatzform der Kieselsäuren kann sowohl als Pulver, Mikroperlen oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten

hellen Füllstoffen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomeren- oder Kautschukmischungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie Kautschuk und mindestens eine  
5 erfindungsgemäße gefällte Kieselsäure, in Mengen von 5 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Kautschuks, enthalten. Gegebenenfalls können weitere der oben genannten Füllstoffe, wie Ruße, Stärke, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid und Silicate, gegebenfalls eine der oben genannten Organosiliziumverbindungen sowie weitere Kautschukhilfsmittel wie Organosiliziumverbindungen in der Mischung vorliegen. Kautschuk- und Elastormischungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung als  
Synonym zu betrachten

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind  
15 beispielsweise bei W. Hofmann, „Kautschuktechnologie“, Genter Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben. Sie umfassen u. a.

- Polybutadien (BR),
- Polyisopren (IR),
- Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis  
20 50 Gew.-% (SBR),
- Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR),
- Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR),
- teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk (HNBR),
- 25 - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM)

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Reifen sind insbesondere anionisch polymerisierte L-SBR-Kautschuke (Lösungs-SBR) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von  $-50^{\circ}\text{C}$  sowie deren Mischungen mit Dienkautschuken von Interesse.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate können weitere Kautschukhilfsstoffe in den üblichen Dosierungen enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol. Diese Verbindungen sind in der Kautschukindustrie bekannt.

Die Kautschukhilfsmittel können in bekannten Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt werden. Übliche Mengen sind zum Beispiel Mengen von 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk. Als Vernetzer können Schwefel oder Schwefel spendende Substanzen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Hauptbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Thiurame, Dithiocarbamate in Mengen von 0.5 bis 3 Gew.-%. Beispiele für Cobeschleuniger sind Guanidienne, Thioharnstoffe und Thiocarbonate in Mengen von 0.5 bis 5 Gew.-%. Schwefel kann üblicherweise in Mengen von 0.1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, eingesetzt werden.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen. Die Abmischung der Kautschuke mit dem Füllstoff, gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln und der Organosiliziumverbindung kann in bekannten Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen hochdispersiblen Kieselsäuren haben den Vorteil, dass sie den Kautschukvulkanisaten einen verbesserten Abriebwiderstand aufgrund der höheren Kautschukaktivität verleihen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, zum Beispiel für die Herstellung von Luftreifen, Reifenauflflächen, Kabelmänteln,

Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist insbesondere für die Herstellung von  
5 Reifenlaufflächen mit verbessertem Abriebwiderstand gegenüber einer gleichen Kautschukmischung mit bisher bekannten Kieselsäuren geeignet. Diese Laufflächenmischungen sind besonders für PKW- und Motorradreifen, aber auch Reifen für Nutzfahrzeuge mit erniedrigtem Rollwiderstand bei gutem Abriebwiderstand geeignet. Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, ohne dem Zusatz von Organosiliziumverbindungen, im Blend mit einem typischen Laufflächenruß auch zur Verbesserung des Cut & Chip Verhaltes von Bau-, Landmaschinen- und Grubenreifen.

Die Kontrolle der Reaktionsbedingungen erfolgte wie folgt:

#### 15 **Bestimmung der Alkalizahl**

Als Alkalizahl-Bestimmung, im nachfolgenden kurz AZ-Bestimmung genannt, versteht man den Säureverbrauch Salzsäure (bei 50 ml Reaktionslösung, 50 ml dest. Wasser und einer verwendeten Salzsäure der Konzentration 0.5 mol/l) bei einer direkten potentiometrischen  
20 Titration von alkalischen Vorlagen bzw. Suspensionen bis zu einem pH-Wert von 8.3 (historisch gesehen: pH 8.3 entspricht dem Umschlagspunkt von Phenolphthalein); man erfasst hiermit den freien Alkaligehalt der Lösung bzw. Suspension.

Das pH-Gerät wird bei Raumtemperatur kalibriert, die Einstabmesskette auf 40 °C abgeglichen und der Probenansatz dann auf 40 °C temperiert, um nach erreichter Temperatur  
25 die Titration durchzuführen.

Auf Grund eines sich erst langsam einstellenden Gleichgewichts zwischen der Kieselsäure/dem Silikat bei dem vorgegebenen pH-Wert – hier 8.3 – bedarf es einer Wartezeit bis zu einem endgültigen Ablesen des Säureverbrauchs. Es stellte sich durch umfangreiche Untersuchungen heraus, dass für die AZ-Bestimmung eine Wartezeit von 15 Minuten  
30 einzuhalten ist, nach welcher sich das Gleichgewicht stabil eingestellt hat und eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

Methodenbeschreibung:

pH-Gerät-Kalibrierung

- Kalibriertemperatur 20 °C
- 5 - Temperaturabgleich 20 °C

Messung Suspension

- Temperaturabgleich des pH-Gerätes bei 40 °C
- 50 ml Suspension
- 10 - 50 ml dest. Wasser
- Salzsäure  $c = 0.5 \text{ mol/l}$
- Suspension auf 40 °C temperieren
- Säureverbrauch nach 15 min Titrationszeit ermitteln
- Titrationsende bei  $\text{pH} = 8.3$
- 15 Methodengenauigkeit:  $\pm 0.1 \text{ ml}$  Säureverbrauch.

Die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden mit den folgenden Methoden bestimmt:

Bestimmung der des Feststoffgehalts von Fällsuspensionen

20

Der Feststoffgehalt der Fällsuspension wird gravimetrisch nach Filtration der Probe bestimmt.

**Geräte:**

Messzylinder 500 ml

25 Porzellannutsche

Rundfilter

Saugflasche

Wasserstrahl- oder Vakuumpumpe

Porzellanschale

30 Waage

Trockenschrank

**Durchführung:**

Die Fällsuspension wird durch intensives Schütteln bzw. Umrühren homogenisiert. Das Volumen der Suspension ( $V_{\text{Suspension}}$ ) wird mit Hilfe eines Messzylinders bestimmt.

Die Probe wird über einen Rundfilter abgenutscht und mit VE-Wasser neutral gewaschen  
5 (Volumen des Waschwassers entspricht dem Probenvolumen).

Der ausgewaschene Filterkuchen wird trockengesaugt, in eine Porzellanschale überführt und bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das Gewicht der getrockneten Probe ( $m_{\text{Probe}}$ ) wird ermittelt.

$$\text{Feststoffgehalt in g/l} = \frac{m_{\text{Probe}} \text{ in [g]}}{V_{\text{Suspension}} \text{ in [l]}}$$

**Bestimmung der BET-Oberfläche**

BET-Oberfläche      Areameter, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D

15

**Bestimmung der CTAB-Oberfläche****Anwendung:**

Die Methode beruht auf der Adsorption von CTAB (N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid) an der „äußeren“ Oberfläche, die auch als „kautschukwirksame Oberfläche“ bezeichnet wird, in Anlehnung an ASTM 3765, bzw. Janzen und Kraus in Rubber Chemistry and Technology 44 (1971), 1287.

Die Adsorption von CTAB erfolgt in wässriger Lösung unter Rühren und Ultraschallbehandlung. Überschüssiges, nicht adsorbiertes CTAB wird durch Rücktitration  
25 mit NDSS (Diocetylnatriumsulfosuccinat-Lösung „Aerosol OT“-Lösung) mit einem Titroprozessor ermittelt, wobei der Endpunkt durch das Maximum der Trübung der Lösung gegeben ist und mit einer Phototrode bestimmt wird.

Für die Berechnung wird ein Platzbedarf von 0.35 nm<sup>2</sup> pro CTAB-Molekül angenommen, dies entspricht 578.435 m<sup>2</sup>/g.

30 Die Phototrode wird vor Beginn der Titration auf 1000 mV eingestellt, entsprechend einer Transparenz von 100 %.



Reaktionsgleichung: (Rücktitration)



5 **Geräte:**

IKA Universalmühle M 20

Titroprozessor, z. B. METTLER, Typ DL 55 oder DL 70, ausgerüstet mit:

pH-Elektrode, z. B. Fabrikat Mettler, Typ DG 111

Phototrode, z. B. Fabrikat Mettler, Typ DP 550

Kolbenbürette, 20 ml Inhalt für NDSS-Lösung

Kolbenbürette, 10 ml Inhalt für KOH, 0.1 N

Titrierbecher 100 ml aus Polypropylen

Titrierglasgefäß, 150 ml Inhalt, verschließbar mit Schnappdeckel

Erlenmeyerkolben, 100 ml Inhalt, verschließbar mit Schraubverschluss oder NS-Stopfen

15 Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 106 S, 35 kHz)

Druckfiltrationsgerät

Membranfilter aus Cellulosenitrat, Porengröße 0.1 µm, 47 mm Ø, z. B. Sartorius, Typ 113 58

**Reagenzien:**

20 Kalilauge, 0.1 N

CTAB-Lösung, 0.0151 mol/l:

5.50 g CTAB werden in einem Becherglas in ca. 800 ml warmem (ca. 30 bis 40 °C), entmineralisiertem Wasser unter Rühren gelöst, in einem 1-l-Messkolben überführt, mit entmineralisiertem Wasser nach Abkühlung auf 23 bis 25 °C bis zur Marke aufgefüllt und in  
25 eine Vorratsflasche umgefüllt. Die Aufbewahrung der Lösung und Durchführung der Bestimmung müssen bei ≥ 23 °C erfolgen, da CTAB unterhalb dieser Temperatur auskristallisiert. Die Lösung sollte mindestens 12 Tage vor Gebrauch hergestellt werden, aber nicht länger als 2 Monate gelagert werden. Die Konzentration der CTAB-Lösung ist als exakt angenommen: 0.0151 mol/l.

30 NDSS-Lösung 0.00426 mol/l:

1.895 g NDSS (Dioctylnatriumsulfosuccinat) werden in einem Becherglas mit ca. 800 ml entmineralisiertem Wasser versetzt und gerührt, bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird die Lösung in einem 1-l-Messkolben überführt, mit entmineralisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in eine Vorratsflasche umgefüllt. Die Lösung sollte mindestens 12 Tage vor Gebrauch hergestellt werden, aber nicht länger als 2 Monate gelagert werden.

Die Konzentration der NDSS-Lösung ist täglich durch eine „Blindtitration“ zu bestimmen. Die Lösungen sind auch als gebrauchsfertige Lösungen z. B. von der Firma Kraft, Duisburg (Telefon 0203-58-3025) zu beziehen (Bestell-Nr. 6056.4 CTAB-Lösung 0.0151 ml/l; Bestell-Nr. 6057.4 NDSS-Lösung 0.00423 mol/l)

#### **Durchführung:**

Blindtitration (Bestimmung der Konzentration der NDSS-Lösung).

Der Verbrauch an NDSS-Lösung für 5 ml CTAB-Lösung ist 1 x täglich vor jeder Messreihe zu prüfen.

Genau 5.00 ml CTAB-Lösung in Titrierbecher pipettieren.

50.00 ml entmineralisiertes Wasser zufügen.

Titration mit dem Titroprozessor bis zum Ende der Titration.

Jede Blindtitration ist als Doppelbestimmung auszuführen, bei nicht übereinstimmenden Werten sind weitere Titrations durchzuführen, bis die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

#### **Adsorption:**

10.00 g der granulierten und grobkörnigen Probe werden in der Mühle vermahlen.

Genau 500.0 mg der vermahlenden Probe mit einer Genauigkeit von 0.1 mg einwiegen.

Abgewogene Probemenge quantitativ in ein 150-ml-Titriergefäß mit Magnetührstäbchen überführen.

Genau 100.0 ml CTAB-Lösung zudosieren, Titriergefäß mit Deckel verschließen und 15 Minuten auf einem Magnetührer rühren.

Titriergefäß an den Titroprozessor schrauben und pH-Wert der Suspension mit KOH (0.1 mol/l) auf einen Wert von  $9 \pm 0.05$  einstellen.

4 Minuten Behandlung der Suspension im Ultraschallbad.

Filtration durch ein mit Membranfilter bestücktes Druckfilter mit einem Stickstoffdruck von 1.2 bar.

Während der Adsorption ist unbedingt darauf zu achten, dass die Temperatur im Bereich von 23 und 25 °C gehalten wird.

5

**Titration:**

5.00 ml des oben erhaltenen Filtrats in einen 100-ml-Titrierbecher pipettieren und mit entmineralisiertem Wasser auf ca. 50.0 ml auffüllen.

Titrierbecher an den Titrator schrauben.

Titration mit NDSS-Lösung nach vorgegebener Meßmethode bis zur maximalen Trübung.

Jede Trübung ist als Doppelbestimmung auszuführen, bei nicht übereinstimmenden Werten sind weitere Titrations durchzuführen, bis die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

15 **Berechnung:**

$$\text{CTAB-Oberfläche in g/l} = (V_1 + V_2) * E * 115.687 / V_1$$

$$V_1 = \text{Blindprobe (ml NDSS bei Verwendung von 5 ml CTAB)}$$

$$V_2 = \text{Verbrauch (ml NDSS bei Verwendung von 5 ml Filtrat)}$$

$$E = \text{CTAB Einwaage g/l}$$

20 Der Messwert ist üblicherweise korrigiert auf die wasserfreie Substanz anzugeben:

$$\text{CTAB-Oberfläche (wasserkorrigiert)} = \text{CTAB-Oberfläche} * 100 / (100 - \text{Wassergehalt in \%})$$

**Bestimmung der Sears-Zahl von Kieselsäuren**25 **Anwendung:**

Durch Titration mit 0.1 N KOH im Bereich von pH 6 bis pH 9 lassen sich freie OH-Gruppen erfassen.

**Geräte:**

30 Memotitrator DL 70, Fa. Mettler, ausgerüstet mit 10 ml und 20 ml Bürette, 1 pH-Elektrode sowie 1 Pumpe (z. B. NOUVAG-Pumpe, Typ SP 40/6)

Titriergefäß 250 ml Fa. Mettler

Ultra-Turrax 8 000 bis 24 000 U/min

Thermostatisiertes Wasserbad

2 Dispenser 10 bis 100 ml zur Dosierung von Methanol bzw. entionisiertem Wasser

5 1 Dispenser 10 bis 50 ml zur Dosierung von entionisiertem Wasser

IKA Universalmühle M 20

### Reagenzien:

Methanol p.A.

10 Natriumchlorid-Lösung, (250 g NaCl p. A. in 1 l entionisiertem Wasser)

0.1 N Salzsäure

0.1 N Kalilauge

### Durchführung:

15 10.00 g Probe werden 60 Sekunden in der IKA-Universalmühle M 20 gemahlen.

2.50 g dieses Pulvers werden in ein 250-ml-Titriergefäß eingewogen und 60 ml Methanol p. A. zudosiert. Nach vollständiger Benetzung der Probe werden 40 ml entionisiertes Wasser zugeben und man dispergiert mittels Ultra Turrax 30 Sekunden bei einer Drehzahl von 18 000 U/min.

20 Mit 100 ml entionisiertem Wasser werden die am Gefäßrand und Rührer anhaftenden Probepartikel in die Suspension gespült und in einem thermostatisiertem Wasserbad auf 25 °C temperiert.

Die Probe wird nach der Methode S 911 im Memotitrator DL 70 titriert. Bei nicht eindeutigem Titrationsverlauf wird nachträglich eine Doppelbestimmung durchgeführt.

25 Als Ergebnisse werden ausgedruckt:

pH

$V_1$  in ml/5 g

$V_2$  in ml/5 g

30 **Berechnung:**

$$V_1 = (V_1' \cdot 5) / E$$

$$V_2 = (V_2' \cdot 5) / E$$

$V_1'$  = ml KOH- bzw. ml HCl-Verbrauch bis pH 6

$V_2'$  = ml KOH-Verbrauch bis pH 9

E = Einwaage in g

5

### Prinzip:

Zunächst wird der Ausgangs-pH-Wert der Suspension gemessen, danach wird je nach Ergebnis mit KOH bzw. HCl der pH-Wert auf 6 eingestellt. Danach werden 20 ml NaCl-Lösung zudosiert. Mit 0.1 N KOH wird dann die Titration bis zum pH-Wert 9 fortgesetzt.

Der Bestimmungsmethode liegen die folgenden chemischen Reaktionen zu Grunde:



### DBP-Aufnahme

15

Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Maß für die Saugfähigkeit der Fällungskieselsäure ist, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

Die Bestimmung der Dibutylphthalat-Zahl erfolgt mit dem Brabender-Plastographen mit Schreibvorrichtung Multi-Dosimat E 415 (50 l) der Firma Metrohm Dibutylphthalat. Das Aufnahmevermögen ist abhängig vom Feuchtegehalt, der Körnung und Einwaage des untersuchten Materials.

20

### Durchführung:

12.5 g Kieselsäure werden in den Knetter des Brabender-Plastographen gegeben. Unter ständigem Mischen (Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaukeln 125 U/min) fließt Dibutylphthalat mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Mischung. Das Einmischen erfordert nur geringen Kraftbedarf. Gegen Ende der Bestimmung wird das Gemisch schlecht rieselfähig. Diese Tatsache dokumentiert sich in einem Anstieg des Kraftbedarfes, der auf einer Skala angezeigt wird. Bei einem Skalenausschlag von 300 Einheiten wird die DBP-Dosierung automatisch abgeschaltet.

30

**Auswertung:**

Die Dichte von DBP beträgt 1.047 g/ml. Die DBP-Aufnahme wird auf die wasserfreie, getrocknete Kieselsäure bezogen. Bei Verwendung von Fällungskieselsäuren mit höheren Feuchtigkeitsgehalten ist, wenn diese Fällungskieselsäuren vor der Bestimmung der DBP-Zahl nicht getrocknet werden, der Wert mittels der Korrekturtabelle zu korrigieren.

**Korrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme – wasserfrei –**

% Wasser	.% Wasser				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Der Korrekturwert entsprechend dem Wassergehalt wird dem experimentell bestimmten DBP-Wert zu addiert; z. B. würde ein Wassergehalt von 5.8 % einen Zuschlag von 33 g/100 g für die DBP-Aufnahme bedeuten.

**Feuchtebestimmung****Beschreibung:**

Die Kieselsäure wird im IR-Trockner bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Trocknungsverlust besteht im Allgemeinen überwiegend aus der Wasserfeuchtigkeit der Kieselsäure und nur aus Spuren anderer flüchtiger Bestandteile.

**Geräte:**

IR-Trockeneinheit, Fa. Mettler, Typ LP 16

Aluminiumwägeschalen

**5 Durchführung der Messung:**

In die vorher tarierte Aluminiumschale werden 2.0 g Kieselsäure eingefüllt und der Deckel des Trockners geschlossen. Nach Drücken der Starttaste beginnt die Messung, die automatisch beendet wird, wenn die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit einen Wert von 2 mg/120 Sek. unterschreitet.

Folgende Werte sind am Trockner zu überprüfen bzw. einzustellen:

Abschaltkriterium	< 2 mg/2 min
Temperatur	105 °C
Anzeige	0 - 100%

**15 Ergebnis:**

Der Trocknungsverlust in % wird vom Gerät direkt angezeigt bzw. ausgedruckt.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

**Beispiel 1 Herstellung der Kieselsäuren**

20

**Beispiel 1.1**

In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 % SiO<sub>2</sub>, 8.05 % Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

Anschließend werden bei 92 °C für 80 Minuten 5.505 kg/ min Wasserglas und 0.64 kg/min

**25** Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert, wobei die AZ-Zahl bei 20 ± 1 gehalten wird. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt. Der erreichte Feststoffgehalt beträgt dann ca. 84 g/l. Die Schwefelsäure wird weiter zugeführt, bis ein pH von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert, mit Wasser gewaschen und einer

**30** Kurzzeittrocknung unterworfen.

Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von 125 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 118 m<sup>2</sup>/g auf.

### Beispiel 1.2

- 5 In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 % SiO<sub>2</sub>, 8.05 % Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

Anschließend werden bei 88.5 °C für 80 Minuten 5.505 kg/min Wasserglas und 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert, wobei die AZ-Zahl bei 20 ± 1 gehalten wird. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt. Der erreichte Feststoffgehalt beträgt dann ca. 86 g/l. Die Schwefelsäure wird weiter zugeführt, bis ein pH von 4.5 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert, mit Wasser gewaschen und einer Kurzzeittrocknung unterworfen.

- 15 Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von 165 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 149 m<sup>2</sup>/g auf.

### Beispiel 1.3

In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 % SiO<sub>2</sub>, 8.05 % Na<sub>2</sub>O) vorgelegt.

- 20 Anschließend werden bei 93 °C für 80 Minuten 5.505 kg/min Wasserglas und 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert, wobei die AZ-Zahl bei 20 ± 1 gehalten wird. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt. Der erreichte Feststoffgehalt beträgt dann ca. 84 g/l. Die Schwefelsäure wird weiter zugeführt, bis ein pH von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

- 25 Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert, mit Wasser gewaschen, einer Kurzzeittrocknung unterworfen und granuliert.

Das erhaltene granuläre Produkt weist eine BET-Oberfläche von 126 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 118 m<sup>2</sup>/g auf.



## Beispiel 1.4

In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 %  $\text{SiO}_2$ , 8.05 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) vorgelegt.

Anschließend werden bei 92.0 °C für 100 Minuten 5.505 kg/min Wasserglas und 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zudosiert, wobei die AZ-Zahl bei  $20 \pm 1$  gehalten wird. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt. Der erreichte Feststoffgehalt beträgt dann ca. 100 g/l. Die Schwefelsäure wird weiter zugeführt, bis ein pH von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert, mit Wasser gewaschen, einer Kurzzeittrocknung unterworfen und granuliert.

Das erhaltene Granulatprodukt weist eine BET-Oberfläche von 130  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine CTAB-Oberfläche von 113  $\text{m}^2/\text{g}$  auf.

## Beispiel 1.5

In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 %  $\text{SiO}_2$ , 8.05 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) vorgelegt.

Anschließend werden bei 92.0 °C für 100 Minuten 5.505 kg/min Wasserglas und 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zudosiert, wobei die AZ-Zahl bei  $20 \pm 1$  gehalten wird. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure weiter zugeführt, bis ein pH von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert, mit Wasser gewaschen und einer Kurzzeittrocknung unterworfen.

Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von 110  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine CTAB-Oberfläche von 108  $\text{m}^2/\text{g}$  auf.

## Beispiel 1.6

In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.4 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 %  $\text{SiO}_2$ , 8.05 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) vorgelegt.

Anschließend werden bei 88.0 °C für 100 Minuten 5.505 kg/min Wasserglas und 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) zudosiert. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt, wobei die AZ-Zahl bei  $20 \pm 1$  gehalten wird. Der erreichte Feststoffgehalt

beträgt dann ca. 100 g/l. Die Schwefelsäure wird weiter zugeführt, bis ein pH von 5.0 (gemessen bei Raumtemperatur) erreicht ist.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert, mit Wasser gewaschen und einer Kurzzeittrocknung unterworfen.

- 5 Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von ca. 130 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von ca. 120 m<sup>2</sup>/g auf.

Kieselsäure aus Beispiel-Nr.	BET	CTAB	DBP (wasserfrei)	Feuchte	pH	Sears Zahl	Produktart
	[m <sup>2</sup> /g]	[m <sup>2</sup> /g]	[g/100g]	[%]			
1.1	123	119	272	4.8	5.6	24	Micro Bead
1.2	168	148	265	5.5	6.0	26	Micro Bead
1.3	126	118	207	5.1	5.1	22	GR
1.4	130	113	204	5.2	6.2	22	GR
1.5	110	108	271	5.1	5.5	25	Micro Bead
1.6	143	116	258	4.8	5.7	26	Micro Bead

### Beispiel 2

- 10 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren haben den Vorteil, dass sie den Kautschukvulkanisaten eine höhere Verstärkung verleihen. Zudem zeigen sie sehr gute Dispersionen und auch Vorteile in der Vulkanisationszeit.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, zum Beispiel für die Herstellung von Luftreifen, Reifenlaufflächen, Reifenunterbauteilen

- 15 Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen sind insbesondere für die Herstellung von PKW-Reifenlaufflächen mit niedrigem Rollwiderstand oder guter Wintertauglichkeit geeignet. Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, ohne dem Zusatz von

- 20 Organosiliziumverbindungen, im Blend mit einem typischen Laufflächenruß auch zur Verbesserung des Cut & Chip Verhaltes von Bau-, Landmaschinen- und Grubenreifen.

Die folgenden Beispiele sollen zur Verdeutlichung der vorliegenden Erfindung dienen. Diese schränken die Erfindung und die aufgeführten Ansprüche aber nicht ein.

### Beispiel 2.1

- 5 Die erfindungsgemäßen gefällten Kieselsäure 1.1 und 1.3 aus Beispiel 1 wurden in einer Emulsions-SBR Kautschukmischung untersucht. Als Stand der Technik und Referenz wurde die Kieselsäure Ultrasil VN2 GR der Degussa AG mit einer CTAB-Oberfläche von 125 m<sup>2</sup>/g ausgewählt.

Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 2.1 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks.

Tabelle 2.1

1. Stufe	Referenz	A	B
Buna SBR 1712	137.5	137.5	137.5
Ultrasil VN2 GR	50	---	---
Kieselsäure gem. Bsp. 1.1	---	50	---
Kieselsäure gem. Bsp. 1.3	---	---	50
X50-S	3	3	3
ZnO	3	2	3
Stearinsäure	1	1	1
Vulkanox 4020	2	2	2
Protektor G 3108	1.5	1.5	1.5
2. Stufe			
Batch Stufe 1			
3. Stufe			
Batch Stufe 2			
Vulkacit D/C	1.5	1.5	1.5
Vulkacit CZ/EG	1.5	1.5	1.5
Schwefel	2.2	2.2	2.2

Bei dem Polymer Buna 1712 handelt es sich um ein in Emulsion polymerisiertes SBR-Copolymer der Buna DOW Leuna mit einem Styrolgehalt von 23.5 Gew.-% und einem Ölanteil von 37.5 phr. X50-S ist eine 50/50 Abmischung von Si 69 [Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid] und Ruß erhältlich von der Degussa AG. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um 6PPD der Bayer AG und Protektor G 3108 ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller GmbH. Vulkacit D/C (DPG) und Vulkacit CZ/EG (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG.

Die Kautschukmischungen werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift in Tabelle 2.2 hergestellt. In Tabelle 2.3 sind die verwendeten Methoden für die Gummitestung zusammengestellt. Die Mischungen werden 18 Minuten bei 160 °C vulkanisiert. Tabelle 2.4 zeigt die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.

Tabelle 2.2

Stufe 1	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	Werner & Pfleiderer 1.5N-Typ
Drehzahl	45 min <sup>-1</sup>
Friktion	1:1.11
Stempeldruck	5.5 bar
Leervolumen	1.6 l
Füllgrad	0.73
Durchflusstemp.	90 °C
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 1 min	Polymer
1 bis 2 min	Bestandteile 1. Stufe
2 min	Säubern
2 bis 3 min	Mischen, Lüften
3 bis 4 min	Mischen mit 70 min <sup>-1</sup> , Lüften
4 bis 5 min	Mischen mit 75 min <sup>-1</sup> , Ausfahren
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

Stufe 2	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf:
Drehzahl	70 min <sup>-1</sup>
Füllgrad	0.71
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 1 min	Batch Stufe 1 plastizieren
1 bis 3 min	Batchtemperatur 150 °C durch Drehzahlvariation halten
3 min	Ausfahren
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur

Stufe 3	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf
Drehzahl	40 min <sup>-1</sup>
Durchflusstemp.	50 °C
Füllgrad	0.69
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch Stufe 2, Bestandteile Stufe 3
2 min	ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden, (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflusstemperatur 50 °C) Homogenisieren: 3* rechts, 3* links einschneiden; 3* bei weitem Walzenspalt (3.5 mm) stürzen und 3* bei engem Walzenspalt (1 mm): Fell ausziehen

**Tabelle 2.3**

Physikalische Testung	Norm/Bedingungen
Vulkameterprüfung, 160 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Drehmomentsdifferenz Dmax- Dmin (dNm)	
t10% und t90% (min)	
Zugversuch am Ring, 23 °C	DIN 53504, ISO 37
Spannungswerte 100 % und 500 % (MPa)	
Verstärkungsfaktor: Spannungswert 500 %/100 % (-)	
Bruchdehnung (%)	
Shore-A-Härte, 23 °C (-)	DIN 53 505
Ball Rebound, 0 und 60 °C (%)	ASTM D 5308
Dispersionskoeffizient (%)	siehe Text

Der Dispersionskoeffizient wurde mittels der Oberflächen-Topographie incl. Medialkorrektur bestimmt [A. Wehmeier, "Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements" Technical Report TR 820, Degussa AG, Advanced Fillers and Pigments Division]. Der so bestimmte Dispersionskoeffizient korreliert direkt mit einem Bestimmtheitsmaß von > 0.95 mit dem lichtoptisch bestimmten Dispersionskoeffizienten, wie er z. B. vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover/Deutschland bestimmt wird [H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte", präsentiert auf dem DIK-Workshop, 27. - 28. November 1997, Hannover/Germany].

**Tabelle 2.4**

<b>Rohmischungsdaten</b>	<b>Referenz</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
Dmax-Dmin	11.5	11.8	11.6
t10%	4.9	4.6	4.6
t90%	9.8	9.6	9.5
<b>Vulkanisatdaten</b>			
Spannungswert 100 %	1.0	1.0	1.0
Spannungswert 500 %	9.1	9.9	10.3
Spannungswert 500 %/100 %	9.1	9.9	10.3
Bruchdehnung	530	500	520
Shore-A-Härte	51	51	63
Ball-Rebound 0 °C	22.1	21.2	21.3
Ball-Rebound 60 °C	71.0	70.4	70.3
Dispersionskoeffizient	98	99	97

Wie man anhand der Daten in Tabelle 2.4 erkennt, zeigen die Mischungen A und B mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren eine schnellere Vulkanisationszeit t90% als die Referenzmischung. Neben der schnelleren Vulkanisation sind insbesondere Vorteile in einem höheren Spannungswerte 500 % sowie dem erhöhten Verstärkungsfaktor zu erkennen. Die Ball-Rebound bei 0 und 60 °C sind vergleichbar, so dass keine Einbußen in Hystereseverhalten der Mischungen zu erwarten sind. Die Dispersion der erfindungsgemäßen Kieselsäuren ist sehr gut.

10

**Beispiel 2.2**

Die erfindungsgemäße gefüllten Kieselsäure 1.2 aus Beispiel 1 wurden in einer S-SBR/BR Kautschukmischung untersucht. Als Stand der Technik und Referenz wurde die Kieselsäure Ultrasil 3370 GR der Degussa AG mit einer CTAB-Oberfläche von 160 m<sup>2</sup>/g ausgewählt. Die verwendete Mischung stellt eine Modelrezeptur für eine PKW-Laufflächenmischung dar.

15

Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 2.5 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks.

**Tabelle 2.5**

1. Stufe	Referenz	C
Buna VSL 5025-1	96	96
Buna CB 24	30	30
Ultrasil 3370 GR	80	---
Kieselsäure gem. Bsp. 1.2	---	80
X50-S	12.8	12.8
ZnO	2	2
Stearinsäure	2	2
Naftolen ZD	10	10
Vulkanox 4020	1.5	1.5
Protektor G 3108	1	1
<b>2. Stufe</b>		
Batch Stufe 1		

<b>3. Stufe</b>		
Batch Stufe 2		
Vulkacit D/C	2.0	2.0
Vulkacit CZ/EG	1.5	1.5
Perkazit TBZTD	0.2	0.2
Schwefel	1.5	1.5

- Bei dem Polymer VSL 5025-1 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-  
 5 Copolymer der Bayer AG mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Das Copolymer enthält 37.5 phr Öl und weist eine Mooney-Viskosität (ML 1+4/100 °C) von  $50 \pm 4$  auf. Bei dem Polymer Buna CB 24 handelt es sich um ein cis-1,4-Polybutadien (Neodymtyp) der Bayer AG mit cis-1,4-Gehalt von mindestens 97 % und einer Mooney-Viskosität von  $44 \pm 5$ . X50-S ist eine 50/50 Abmischung von  $\text{Si 69}$   
 10 [Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid] und Ruß erhältlich von der Degussa AG. Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall verwendet. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um 6PPD der Bayer AG und Protektor G 3108 ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller



GmbH. Vulkacit D/C (DPG) und Vulkacit CZ/EG (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG. Perkazit TBZTD ist von der Akzo Chemie GmbH erhältlich.

Die Kautschukmischungen werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift in Tabelle 2.6 hergestellt. Zusätzlich zu den in Tabelle 2.3 aufgezeigten Methoden für die

- 5 Gummitestung wurden die in Tabelle 2.7 zusammengestellten Methoden verwendet. Die Mischungen werden 15 Minuten bei 165 °C vulkanisiert. Tabelle 2.8 zeigt die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.

**Tabelle 2.6**

<b>Stufe 1</b>	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	Werner & Pfleiderer 1.5N-Typ
Drehzahl	70 min <sup>-1</sup>
Friktion	1:1.11
Stempeldruck	5.5 bar
Leervolumen	1.6 l
Füllgrad	0.73
Durchflusstemp.	70 °C
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 1 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
1 bis 3 min	1/2 Füllstoff, X50-S
3 bis 4 min	1/2 Füllstoff, restliche Bestandteile Stufe 1
4 min	Säubern
4 bis 5 min	Mischen und Ausfahren
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

Stufe 2	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf:
Drehzahl	80 min <sup>-1</sup>
Durchflusstemp.	80 °C
Füllgrad	0.70
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch Stufe 1 plastizieren
2 bis 5 min	Batchtemperatur 150 °C durch Drehzahlvariation halten
5 min	Ausfahren
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur

Stufe 3	
<b>Einstellungen</b>	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf
Drehzahl	40 min <sup>-1</sup>
Durchflusstemp.	50 °C
Füllgrad	0.69
<b>Mischvorgang</b>	
0 bis 2 min	Batch Stufe 2, Bestandteile Stufe 3
2 min	ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden, (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflusstemperatur 50 °C) Homogenisieren: 3* links, 3* rechts einschneiden 5* bei engem Walzenspalt (1 mm) und 5* bei weitem Walzenspalt (3.5 mm) stürzen und Fell ausziehen

**Tabelle 2.7**

<b>Physikalische Testung</b>	
Norm/Bedingungen	
Vulkameterprüfung, 165 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Drehmomentsdifferenz Dmax- Dmin (dNm)	
t10% und t90% (min)	
<b>Viskoelastische Eigenschaften,</b>	
0 und 60 °C, 16 Hz, 50 N Vorkraft	
und 25 N Amplitudenkraft	
Komplexer Modul E* (MPa)	
Verlustfaktor tan $\delta$ (-)	

**Tabelle 2.8**

<b>Rohmischungsdaten</b>	<b>Referenz</b>	<b>C</b>
Dmax-Dmin	18.6	18.5
t10%	1.5	1.5
t90%	6.3	6.1
<b>Vulkanisatdaten</b>		
Spannungswert 100 %	2.8	2.8
Spannungswert 300 %	13.4	14.7
Spannungswert 300 %/100 %	4.8	5.3
Bruchdehnung	370	330
Shore-A-Härte	66	66
Ball-Rebound 0 °C	15.3	15.2
Ball-Rebound 60 °C	61.4	61.6
E* (0 °C)	23.4	31.8
E* (60 °C)	8.8	9.0
tan $\delta$ (0 °C)	0.360	0.441
tan $\delta$ (60 °C)	0.129	0.110
Dispersionskoeffizient	95	99

Wie man anhand der Daten in Tabelle 2.8 erkennt, bestätigen sich die auch in Beispiel 2.1 gefundenen Vorteile in der Vulkanisationskinetik und einer erhöhten Verstärkung für die Mischung C mit der erfindungsgemäßen Kieselsäure. Man findet zudem Vorteile im Hystereseverhalten der Mischung C. Der Verlustfaktor  $\tan \delta (0^\circ\text{C})$  ist erhöht, was ein  
5 verbessertes Nassrutschverhalten anzeigt und der  $\tan \delta (60^\circ\text{C})$  erniedrigt, was für einen erniedrigten Rollwiderstand spricht. Ferner ist die Dispersionsgüte der erfindungsgemäßen Kieselsäuren außergewöhnlich hoch was Vorteile im Straßenabriebs erwarten lässt. *Wa*

**Patentansprüche:**

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch folgende physikalisch-chemischen Parameter:

5	CTAB-Oberfläche	100 – 160 m <sup>2</sup> /g
	BET	100 – 190 m <sup>2</sup> /g
	DBP-Zahl	180 – 300 g/100g
	Sears-Zahl	15 – 28
	Feuchtigkeit	4 – 8 %.

10

2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die BET-Oberfläche 100 bis 180 m<sup>2</sup>/g beträgt.

15 3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die CTAB-Oberfläche 100 bis 150 m<sup>2</sup>/g beträgt.

20

4. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Sears-Zahl bei 20 bis 28 liegt.

25

5. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die DBP-Zahl bei 200 bis 280 g/100g liegt.

6. Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäuren wobei

30

a) eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisilikats und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einer Alkalizahl von 7 bis 30 vorgelegt,

b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 bis 95 °C für 10 bis 120 min gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel derart zudosiert werden, dass während der Fällung die AZ-Zahl konstant zwischen 7 bis 30 bleibt,

c) mit einem Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von ca. 2.5 bis 6 angesäuert und

d) filtriert, gewaschen und getrocknet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass die AZ-Zahl zwischen 15 und 25 liegt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 und 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass während des Schritts b) eine Zugabe eines organischen oder anorganischen Salzes erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Trocknung ein Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm eingesetzt wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass nach der Trocknung eine Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt wird.

11. Fällungskieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass ihre Oberfläche mit Organosilanen der Formeln



oder



modifiziert sind, in denen bedeuten

5 B: -SCN, -SH, -SC(O)CH<sub>3</sub>, -SC(O)(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>,  
-OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (wenn q = 1), oder -S<sub>x</sub>- (wenn q = 2),

R und R<sup>1</sup>: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 bis  
30 C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann:  
Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-,  
Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-,  
Carbonsäureester-, Acrylat-, Methacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R<sup>1</sup>  
eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können,

n: 0; 1 oder 2,

15 Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit  
1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

20 Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den  
folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-,  
Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-,  
Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-,  
Organosilanrest,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass r + n + m + p = 4

25 Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8  
Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten  
Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8  
Kohlenstoffatomen.

12. Verfahren zur Herstellung der Kieselsäuren gemäß Anspruch 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass man die Fällungskieselsäuren mit Organosilanen in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung, durch Mischen des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.

13. Verwendung von Kieselsäuren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 in Elastomerenmischungen, vulkanisierbaren Kautschukmischungen und/oder sonstigen Vulkanisaten, wie Luftreifen, Reifenauflflächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Keilriemen, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungen und Dämpfungselementen.

14. Verwendung von Kieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in Batterieseparatoren, als Anti-Blocking-Mittel, als Mattierungsmittel in Farben und Lacken, als Träger von Agrarprodukten und Nahrungsmitteln, in Beschichtungen, in Druckfarben, in Feuerlöschpulvern, in Kunststoffen, im Bereich Non impact printing, in Papiermasse, im Bereich Personal care.

15. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 mit folgenden physikalisch-chemischen Parametern

CTAB-Oberfläche	100 – 160 m <sup>2</sup> /g
BET	100 – 190 m <sup>2</sup> /g
DBP-Zahl	180 – 300 g/100g
Sears-Zahl	15 – 28
Feuchtigkeit	4 – 8 %.

als Füllstoff enthalten.

U<sub>r</sub>



**Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft hoch disperse Fällungskieselsäuren, die eine äußerst hohe Verstärkung von Kautschukvulkanisaten aufweisen, ein Verfahren zu deren Herstellung und  
5 deren Verwendung als Füllstoff für Gummimischungen. *War*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**